⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭62－267749

⑤1Int.Cl.⁴　識別記号　庁内整理番号　⑬公開　昭和62年(1987)11月20日
G 03 G　5/06　7381－2H

審査請求　未請求　発明の数 2　(全5頁)

⑤4発明の名称　新規なベンジジン化合物及びその製造方法

⑳特　願　昭61－110613
㉒出　願　昭61(1986)5月16日

⑦2発明者　赤　崎　豊　南足柄市竹松1600番地　富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
⑦2発明者　佐　藤　克　洋　南足柄市竹松1600番地　富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
⑦2発明者　薮　内　尚　哉　南足柄市竹松1600番地　富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
⑦2発明者　田　中　浩　之　南足柄市竹松1600番地　富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
⑦1出願人　富士ゼロックス株式会社　東京都港区赤坂3丁目3番5号
⑦4代理人　弁理士　大家　邦久

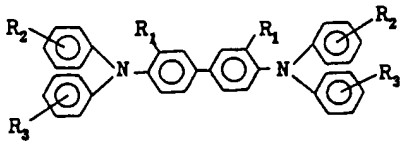
明　細　書

1. 発明の名称

新規なベンジジン化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

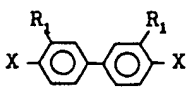
1. 一般式(I)



(I)

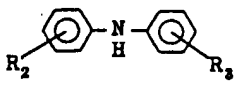
〔式中、R_1はアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、R_2及びR_3は互に独立したものであつて、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基または置換アミノ基を表す。〕
で示されるベンジジン化合物。

2. 一般式(II)



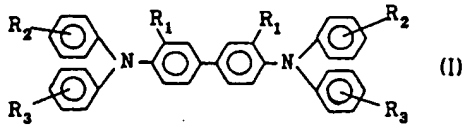
(II)

(式中、R_1はアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、Xはハロゲン原子を表わす。)
で示されるジハロビフェニル誘導体と一般式(III)



(III)

(式中、R_2及びR_3は互に独立したものであつて、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基または置換アミノ基を表わす。)
で示されるジアリールアミンとを反応させることを特徴とする一般式(I)



(I)

(式中の各記号は前記と同じ意味を表わす。)
で示されるベンジジン化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体等の電荷輸送材料として有用な新規なベンジジン化合物及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

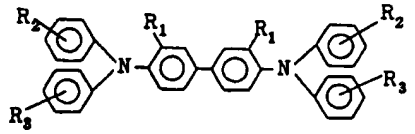
近年、電子写真感光体として有機材料を用いる試みがなされている。この有機感光体は電荷発生能を有する材料（以下電荷発生材という。）と電荷輸送能を有する材料（以下電荷輸送材という。）とを組合せて用いるものであり、電荷発生層と電荷輸送層とを積層したり、電荷輸送材中に電荷発生材を分散させた層にしたりして用いられている。輸送される電荷としては正孔もしくは電子が考えられるが、電子輸送能を有する電荷輸送材料（n型有機半導体）としてはポリビニルカルバゾール（PVK）とトリニトロフルオレノン（TNF）の1：1の混合物が実用に供せられており、また正孔輸送能を有する電荷輸送材料としてはピラゾリン、ヒドラゾンやベンジジン誘導体等が知られている（特開昭52-120834号、同53-27033号等）。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は正孔輸送性の電荷輸送材料として耐酸化性にすぐれた有用な新規なベンジジン誘導体及びその製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明の第1の対象は一般式(I)

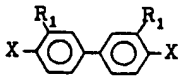


(I)

で示されるベンジジン化合物である。

一般式(I)中、R_1はアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、R_2及びR_3は互に独立したものであつて、それぞれ水素原子、アルキル基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基または置換アミノ基を表わす。

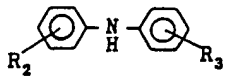
本発明の第2の対象は一般式(II)



(II)

（式中、R_1はアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、Xはハロゲン原子を表わす。）

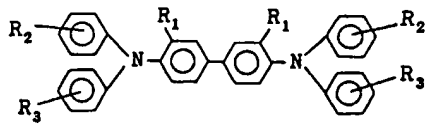
で示されるジハロビフェニル誘導体と一般式(III)



(III)

（式中、R_2及びR_3は互に独立したものであつて、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基または置換アミノ基を表わす。）

で示されるジアリールアミンとを反応させることを特徴とする一般式(I)



(I)

（式中の各記号は前記と同じ意味を表わす。）

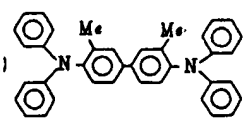
で示されるベンジジン化合物の製造方法である。

前記の一般式(I)で示されるベンジジン誘導体は、式IIのジハロビフェニル誘導体1 *mol* と式IIIのジアリールアミン2 *mol* と、縮合反応中に生ずるハロゲン化水素を中和するに充分な量（2 *mol* 以上）のアルカリ塩（K_2CO_3等）と触媒（銅粉末等）とを窒素雰囲気下で溶媒（例えばスルホラン）中で加熱し（180～230℃）、反応終了後冷却し、水洗、抽出等の操作により生成物の溶液を得、これを更にガラムクロマトグラフィー等で精製することによつて製造することができる。

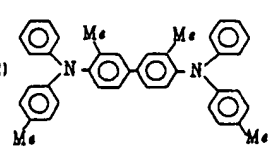
本発明のベンジジン化合物の具体例を下記に構造式で示す。式中、*Me*はメチル基、*Et*はエチル基、*Pr*はプロピル基、*Bu*はブチル基を表わす。

＜具体例＞

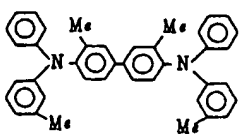
(1)



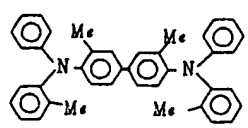
(2)

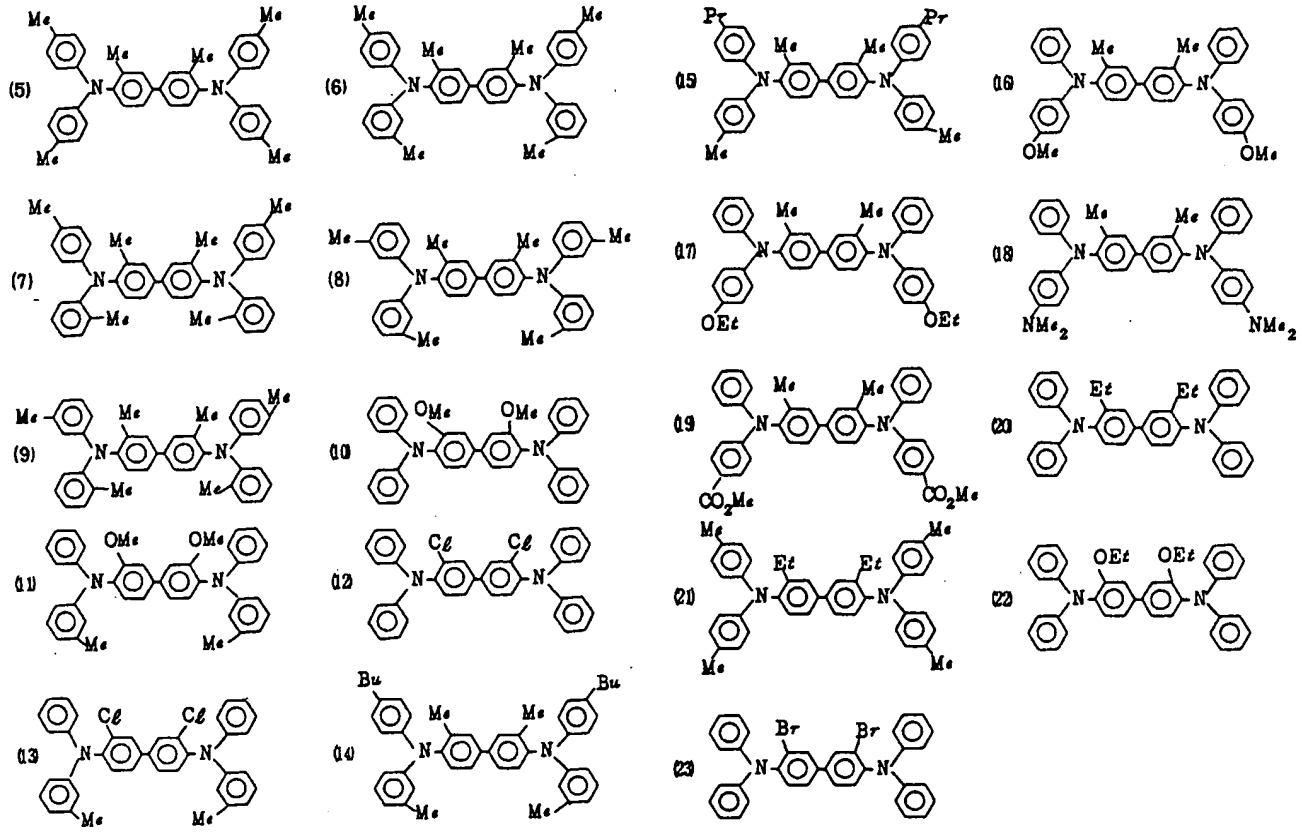


(3)



(4)

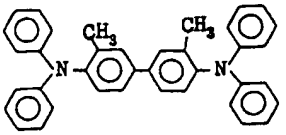




〔実施例〕

実施例 1

3,3'-ジメチル-N,N,N',N'-テトラフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミンの合成



(1)

300 ml三ツ口フラスコ(ジムロートコンデンサーを付ける)に、ジョードビフェニル誘導体8.68 g(0.0200 mol)、ジフェニルアミン6.77 g(0.0400 mol)、炭酸カリウム8.29 g(0.0600 mol)、銅粉1.2 g、およびスルホラン30 mlを入れ、窒素置換後、230℃で28時間加熱撹拌する。反応混合物を約100℃まで冷却し、水200 mlを加え、約15分加熱撹拌した後、上澄み液を除く(この操作を2回行なう)。次いでメタノール100 mlを加え、同様操作を行なう。残さを塩化メチレンに溶かし、溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去するとかつ色油が得られる。この油を、アルミナクロマト(Woelm, N, Akt.I)で分離すると、n-ヘキサン-塩化メチレン(4:1)流出部から、5.0 gの無色油が得られる。この物はシリカゲルTLC(n-ヘキサン-エーテル=3:1)で、Rf=0.7付近のケイ光性の化合物である。得られた無色油を、n-ヘキサン-エーテルで結晶化すると、mp 165～175℃の無色結晶となり、これを、ベンゼン-ヘキサンより再結晶すると、mp 175～178℃の無色粉状結晶3.2 gが得られる。収率31%。

元素分析:$C_{38}H_{32}N_2$として

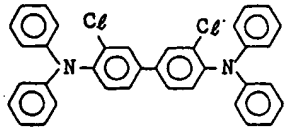
計算値 C 88.33% H 6.24% N 5.42%

実測値 C 88.37% H 6.21% N 5.26%

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第1図に示す。

実施例 2

3,3'-ジクロロ-N,N,N',N'-テトラフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミンの合成



(3)

ジョードビフエニル誘導体10.0g(0.0211mol)、ジフエニルアミン7.13g(0.0422mol)、炭酸カリウム8.73g(0.0632mol)、および銅粉1.22gの混合物を、窒素置換後、220℃で22時間加熱撹拌する。反応後、室温まで冷却し、塩化メチレンを加え、可溶部を溶解させた後、ろ過し、ろ液の溶媒を留去すると、かつ色油が得られる。反応混合物を、アルミナカラム(Woelm,N,Akt I)で分離すると、n-ヘキサン-塩化メチレン(10:1)溶出部より無色固体が得られる。アセトンより再結晶すると、無色針状晶3.31gが得られる(mp182~183℃)。収率28%。

元素分析：$C_{36}H_{26}N_2Cl_2$として

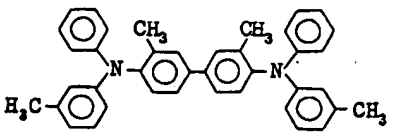
計算値　C 77.56%　H 4.70%　N 5.02%

実測値　C 77.54%　H 4.59%　N 5.05%

NMRスペクトル($CDCl_3$溶液)を第2図に示す。

実施例　3

3,3'-ジメチル-N,N'-ジフエニル-N,N'-ビス(3-メチルフエニル)-(1,1'-ビフエニル)-4,4'-ジアミンの合成



(3)

ジョードビフエニル誘導体8.68g(0.0200mol)、3-メチルジフエルアミン7.33g(0.0400mol)、炭酸カリウム8.29g(0.0600mol)、銅粉1.2g、およびスルホラン30mlの混合物を、窒素置換後、220℃で18時間加熱撹拌する。反応後、約100℃まで冷却し、水200mlを加え、15分加熱撹拌し、上澄液を除く(本操作を2回行なう)。残さを塩化メチレンに溶解し、ろ別後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去すると、かつ色油12.7gが得られる。これを、アルミナカラム(Woelm,N,Akt I)で分離すると、n-ヘキサン-塩化メチレン(4:1)溶出部から、無色固体4.42g(収率40%)が得られる。アルミナカラムでさらに精製すると、mp 140~3℃の無色粉状結晶となる。

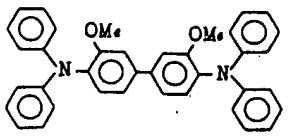
元素分析：$C_{40}H_{36}N_2$として

計算値　C 88.20%　H 6.66%　N 5.14%

実測値　C 88.06%　H 6.54%　N 5.23%

実施例　4

3,3'-ジメトキシ-N,N,N',N'-テトラフエニル-(1,1'-ビフエニル)-4,4'-ジアミンの合成



(10)

ジョードビフエニル誘導体20.0g(0.0430mol)、ジフエニルアミン14.5g(0.0858mol)、炭酸カリウム17.8g(0.129mol)、および銅粉2.4gの混合物を、窒素置換し、180℃で72時間加熱撹拌する。反応後、室温まで冷却し、塩化メチレンを加え、可溶部を溶出させる。ろ過後、溶媒を留去すると、かつ色油が得られる。エーテル-n-ヘキサンで結晶化すると、黄色結晶が13.0g得られる。塩化メチレン-アセトンから再結晶すると、mp205~206.5℃の微黄色結晶(8.35g)となる。この結晶を塩化メチレンに溶かし、活性炭で処理し、ろ過後、溶媒を留去し、塩化メチレン-アセトンから2回再結晶すると、mp 208~209℃の無色結晶が4.8g得られる。収率20%。

元素分析：$C_{38}H_{32}O_2N_2$として

計算値　C 83.18%　H 5.88%　N 5.11%

実測値　C 82.86%　H 5.73%　N 5.17%

〔発明の効果〕

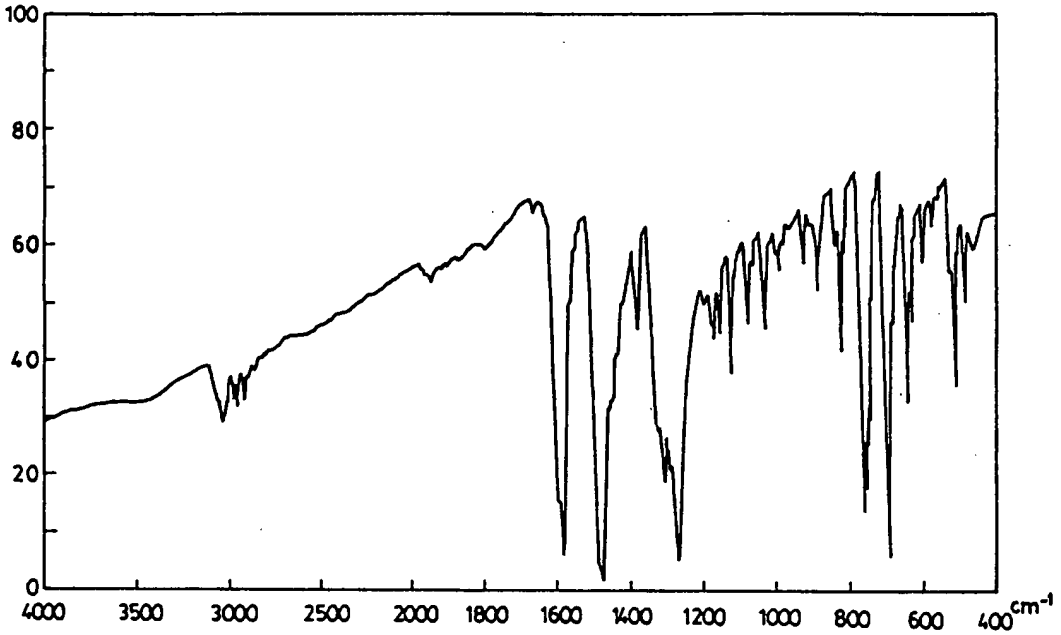
本発明は正孔輸送性の電荷輸送材料として耐酸化性にすぐれ、有用なベンジジン誘導体及びその製造方法を提供したものである。

4. 図面の簡単な説明

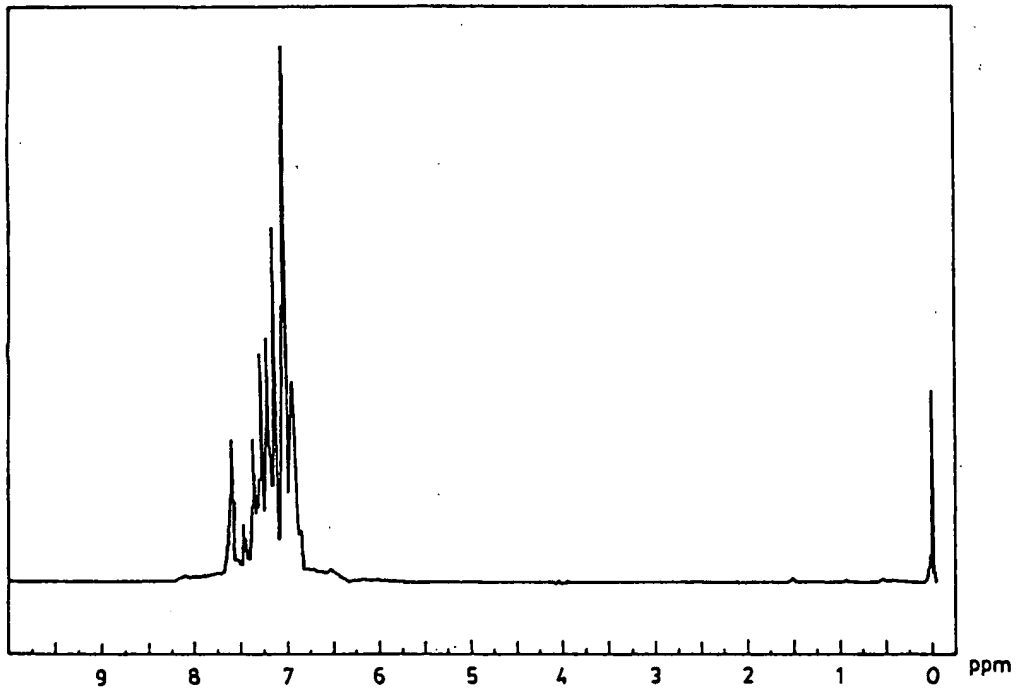
第1図は本発明のベンジジン誘導体例の赤外線吸収スペクトル図、第2図は同じく他のベンジジン誘導体例のNMRスペクトル図である。

代理人　弁理士(8108)大家邦久

第 1 図


100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm⁻¹

第 2 図


9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm